

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338548

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C07D231/52
G03C 7/384

(21)Application number : 2001-149314

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : SUZUKI AKIRA
YAMAKAWA KAZUYOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING 3-AMINO-4-SUBSTITUTED-5-PYRAZOLONES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a 3-amino-4-substituted-5-pyrazolone providing preferable photographic performances, with which a benzoyl group of a 4-substituted-5-pyrazolone containing a benzoylamino group, which may contain a substituent group, at the 3-position is efficiently deprotected, productivity is high and a mass production can be carried out.

SOLUTION: This method for producing a 3-amino-4-substituted-5-pyrazolone is characterized in that the method comprises a process for subjecting the benzoylamino group of the 4-substituted-5-pyrazolone containing a benzoylamino group, which may contain a substituent group, at the 3-position to an alkali hydrolysis.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338548

(P2002-338548A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 231/52		C 0 7 D 231/52	2 H 0 1 6
G 0 3 C 7/384		G 0 3 C 7/384	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-149314(P2001-149314)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 亮

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 山川 一義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 2H016 BF04

(54) 【発明の名称】 3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類のベンゾイル基を効率的に脱保護し、生産性が高く、大量製造が可能で、好ましい写真性を与える3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法を提供すること。

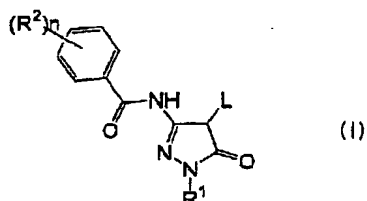
【解決手段】 置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類の該ベンゾイルアミノ基をアルカリ加水分解する工程を含むことを特徴とする3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を 3-位に有する 4-置換-5-ピラゾロン類の該ベンゾイルアミノ基をアルカリ加水分解する工程を含むことを特徴とする 3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法。

【請求項 2】 前記置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を 3-位に有する 4-置換-5-ピラゾロン類が下記一般式 (I) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

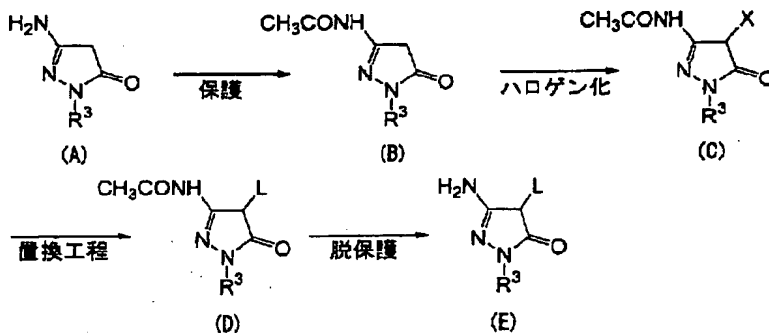
【化 1】



式中、L はチオシアノ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、イミド基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、またはトリアゾリル基を表す。R¹ は無置換もしくは置換のアルキル基、または無置換もしくは置換のアリアル基を表し、R² はベンゼン環上の置換基を表し、n は 0~5 の整数を表す。n が 2 以上のとき、複数ある R² は同じでも異なってもよい。

【請求項 3】 前記アルカリ加水分解が、バリウム化合物の存在下行なわれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記アルカリ加水分解が、リチウム化合物の存在下行なわれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。



【0005】 この方法における鍵反応工程は化合物 (C) から化合物 (D) を導く置換工程である。しかしこの工程は非常に収率が低く、また副生成物も多いという問題があった。この問題を解決するために、3-位アミノ基の保護基にベンゾイル基を用いることで、置換工程の収率を大幅に改善できることが報告されている。

(特開昭 62-70363 号参照) ここでは、該ベンゾイル基の脱保護手段として酸加水分解が用いられてい

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば写真感光材料用カプラー中間体、カラーマーキング材料中間体として有用な 3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ピラゾロン残基を有するエチレン型不飽和単量体から誘導される繰り返し単位を有する単独重合体または共重合体であるマゼンタ色像形成 2 当量カプラーは、減色法カラー写真のマゼンタカプラーとして特に有用である。これは米国特許第 4367282 号 (特開昭 58-224352 号に対応) 明細書などに開示されている。

【0003】 このポリマーカプラーの繰り返し単位を与えるピラゾロン残基を有するエチレン型不飽和単量体は、4-位に現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基 (以下、「カップリング離脱基」という。) を導入する工程を含み、3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の 3-位のアミノ基に、エチレン型不飽和基を有する残基を結合することにより合成することができる。ここで中間体である 3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類は、従来、下記スキーム 1 に示されるように、3-アミノ-5-ピラゾロン体 (A) を出発原料として、3-位アミノ基をアセチル基で保護した後、4-ハロゲン体 (C) に導き、置換工程で離脱基を導入し、続いてアセチル基を脱保護することで得られていた。

【0004】 スキーム 1

【化 2】

る。

【0006】 しかしながら酸加水分解によるベンゾイル基の脱保護はアセチル基の脱保護に比べて高温長時間を要し、この方法で合成した化合物から合成されるポリマーカプラーを用いて調製した感光材料の写真性が悪化する、という問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、置換

基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類のベンゾイル基を効率的に脱保護し、生産性が高く、大量製造が可能で、好ましい写真性を与える3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法を提供することにある。

【0008】

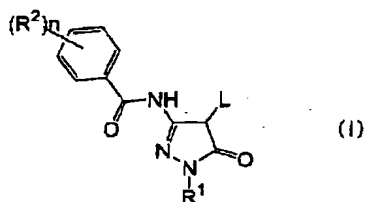
【課題を解決するための手段】鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的は、下記(1)～(4)により達成された。

【0009】(1) 置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類の該ベンゾイルアミノ基をアルカリ加水分解する工程を含むことを特徴とする3-アミノ-4-置換-5-ピラゾロン類の製造方法。

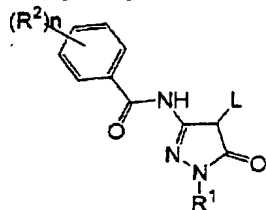
【0010】(2) 前記置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類が下記一般式(I)で表されることを特徴とする(1)に記載の製造方法。

【0011】

【化3】



【0012】式中、Lはチオシアノ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、イミド基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、またはトリアゾリル基を表わす。R¹は無置換もしくは置換のアルキル基、または無置換もしくは置換のアリアル基を表し、R²はベンゼン環上の置換基を表し、nは0～5の整数を表す。nが2以上のとき、複数あるR²は同じでも異なってもよい。



【0021】R¹は無置換もしくは置換アルキル基、または無置換もしくは置換アリアル基であり、アルキル基は炭素数1～15のものが好ましく、直鎖状でも分岐鎖状でも環状でもよい。アリアル基はフェニル基もしくはナフチル基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。アルキル基、アリアル基各々の置換基の例としては、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子)、アルキル基(例えばメチル、エチル)、アリアル基(例えばフェニ

【0013】(3) 前記アルカリ加水分解が、バリウム化合物の存在下行なわれることを特徴とする(1)または(2)に記載の製造方法。

【0014】(4) 前記アルカリ加水分解が、リチウム化合物の存在下行なわれることを特徴とする(1)または(2)に記載の製造方法。

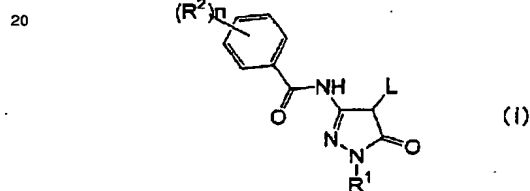
【0015】

【発明の実施形態】以下に本発明の製造方法について詳しく説明する。本発明の製造方法は、置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類の該ベンゾイルアミノ基をアルカリ加水分解する工程を含む。

【0016】本発明において、置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類は、3-位のベンゾイルアミノ基のベンゾイル基を保護基として有するものであり、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

【0017】

【化4】

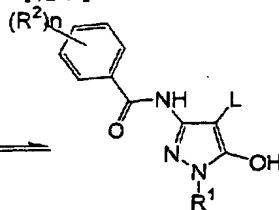


【0018】式中、Lはカップリング離脱基を表す。R¹は無置換もしくは置換のアルキル基、または無置換もしくは置換のアリアル基を表し、R²はベンゼン環上の置換基を表し、nは0～5の整数を表す。nが2以上のとき、複数あるR²は同じでも異なってもよい。

【0019】また一般式(I)は以下に示すように互変異性体として示すこともできる。

【0020】

【化5】



ル、ナフチル)、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、アリアルオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、置換又は無置換のカルバモイル基(例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル)、ニトロ基、置換または無置換のアミノ基(例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基

(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、イミド基(例えばスクシンイミド、フタルイミド)、イミノ基(例えばベンジリデンアミノ)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ)、スルホ基、置換または無置換のスルファモイル基(例えばスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、ヘテロ環類などを挙げることができる。また、置換基は更に置換されていてもよく、置換基が複数ある場合は、同じでも異なってもよい。また、置換基は、アルキル基もしくはアリール基と縮合環を形成してもよい。置換基として好ましくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル基、スルホ基、スルファモイル基、アリール基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、ハロゲン原子が特に好ましい。R¹として特に好ましいのは塩素原子が1~3個置換したフェニル基である。

【0022】R²で表されるベンゼン環上の置換基として好ましくは、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。より好ましくはハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基であり、メチル基、塩素

原子、メトキシ基が特に好ましい。nは好ましくは0または1ないし2であり、特に好ましくは0または1である。

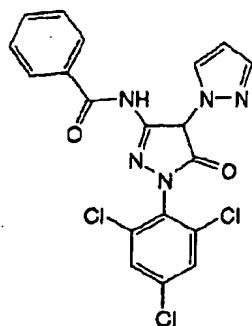
【0023】Lで表されるカップリング離脱基の好ましい例は、チオシアノ基、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-クロロフェノキシ、p-ニトロフェノキシ)、アルコキシ基、アルキルチオ基(例えば炭素数4~10のアルキルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニル-5-テトラゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、)、イミド基(例えば5,5-ジメチル-3-ヒダントイニル)、イミダゾリル基(例えば1-イミダゾリル、2-メチル-1-イミダゾリル、1-ベンズイミダゾリル)、ピラゾリル基(例えば1-ピラゾリル、4-メチル-1-ピラゾリル、3,5-ジメチル-1-ピラゾリル、4-クロロ-1-ピラゾリル、4-ブロモ-1-ピラゾリル)、またはトリアゾリル基(1-トリアゾリル、3-クロロ-1-トリアゾリル、5,6-ジメチル-1-ベンゾトリアゾリル、5-メトキシカルボニル-1-ベンゾトリアゾリル)等が挙げられ、より好ましくはアリールオキシ基、イミダゾリル基、ピラゾリル基およびトリアゾリル基であり、ピラゾリル基が特に好ましい。

【0024】さらに、本発明で用いられる置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラズロン類(一般式(I))の代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0025】

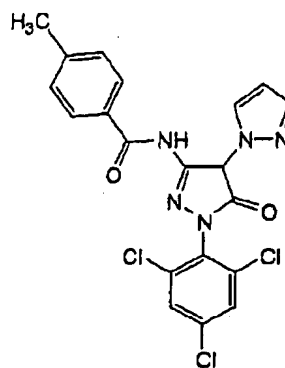
【化6】

7

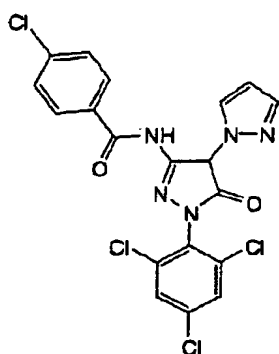


例示化合物 1

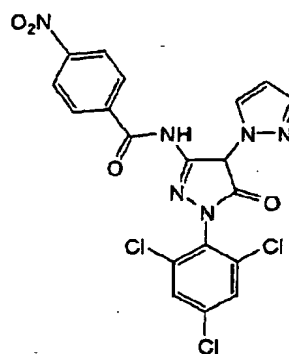
8



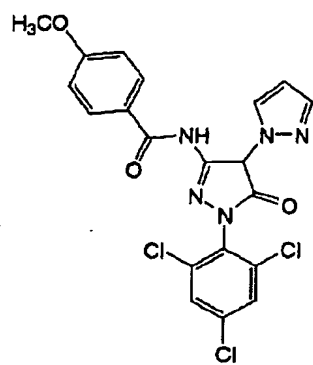
例示化合物 2



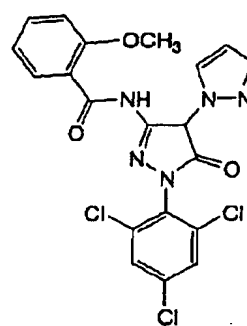
例示化合物 3



例示化合物 4



例示化合物 5

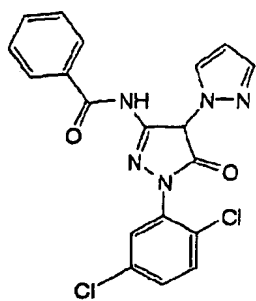


例示化合物 6

【0026】

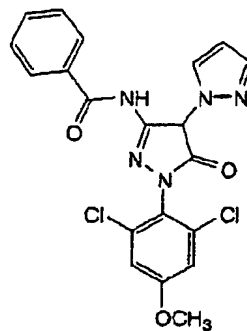
【化7】

9

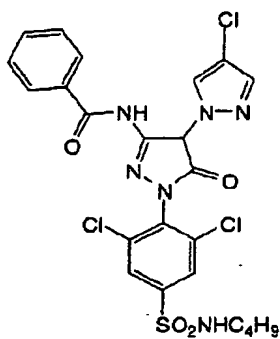


例示化合物 7

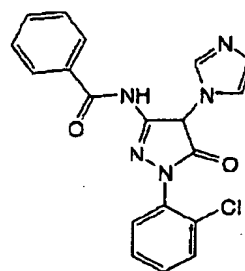
10



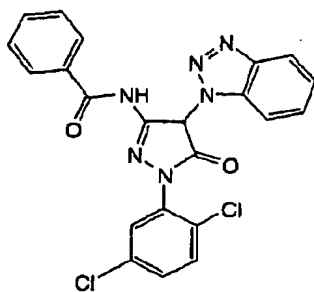
例示化合物 8



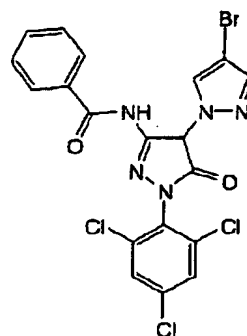
例示化合物 9



例示化合物 10



例示化合物 11



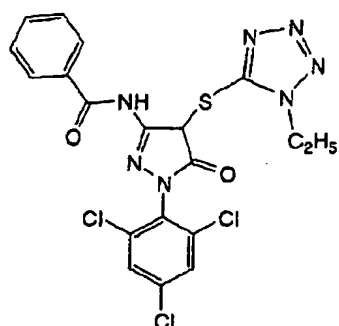
例示化合物 12

【0027】

40

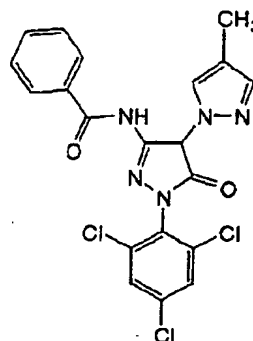
【化8】

11

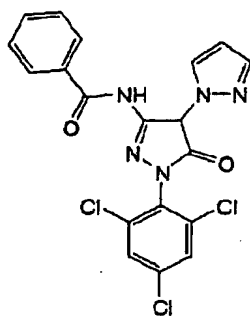


例示化合物 13

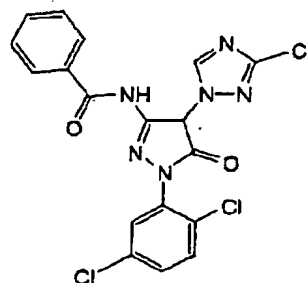
12



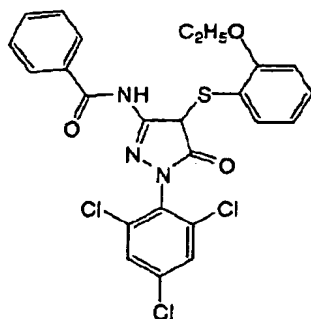
例示化合物 14



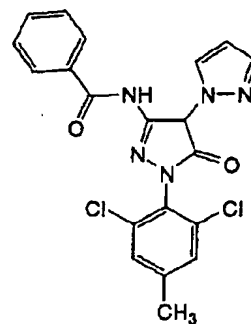
例示化合物 15



例示化合物 16



例示化合物 17



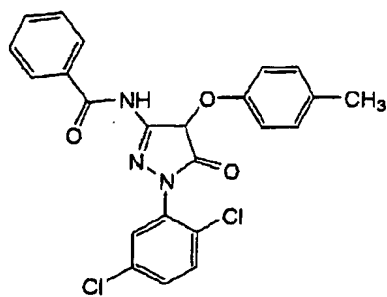
例示化合物 18

【0028】

40

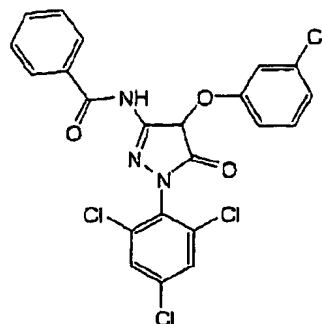
【化9】

13

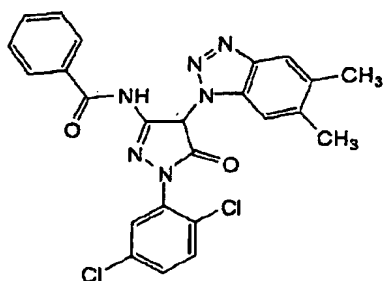


例示化合物 19

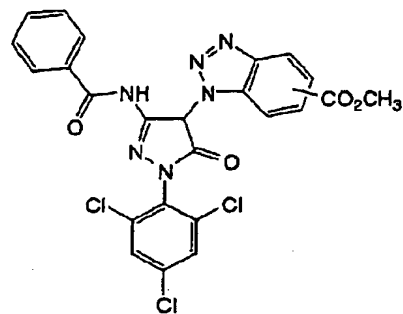
14



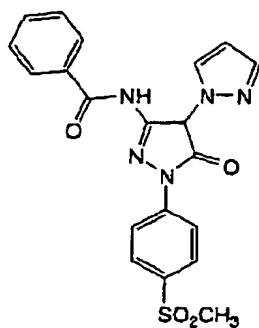
例示化合物 20



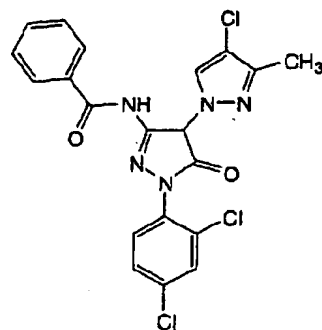
例示化合物 21



例示化合物 22



例示化合物 23



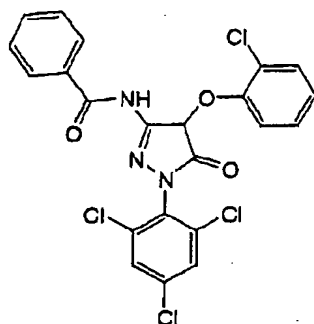
例示化合物 24

【0029】

40

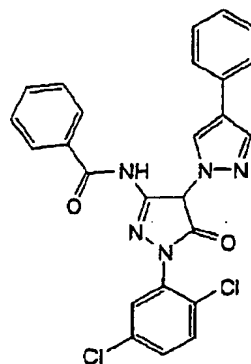
【化10】

15

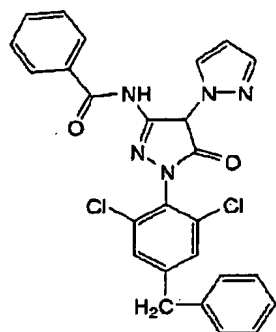


例示化合物 25

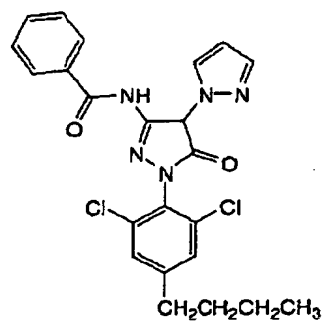
16



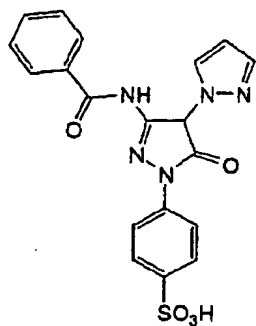
例示化合物 26



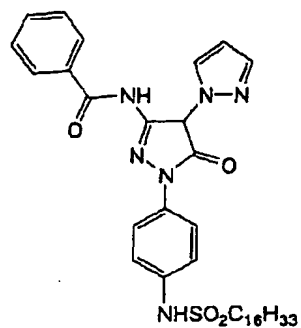
例示化合物 27



例示化合物 28



例示化合物 29

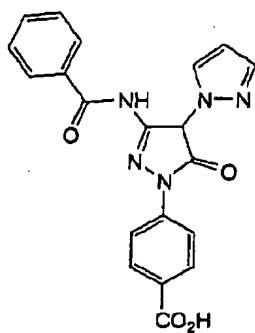


例示化合物 30

【0030】

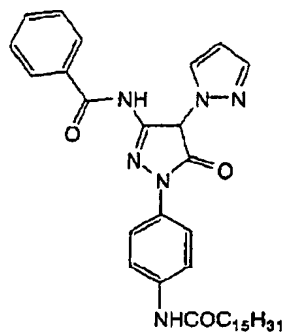
【化11】

17

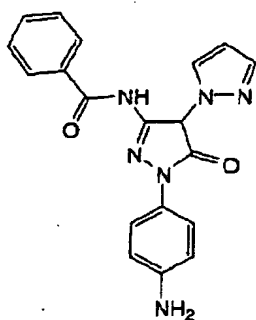


例示化合物 3 1

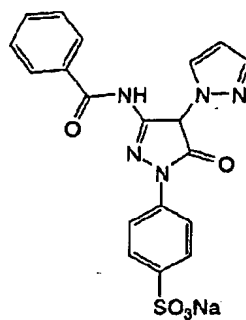
18



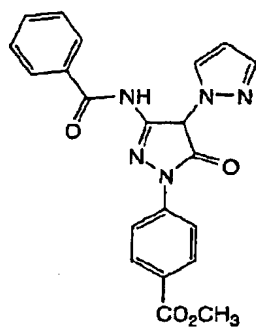
例示化合物 3 2



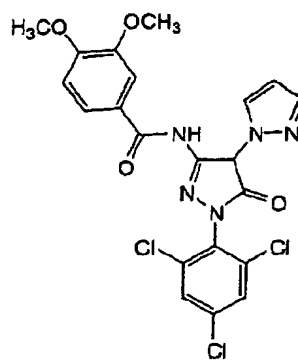
例示化合物 3 3



例示化合物 3 4



例示化合物 3 5



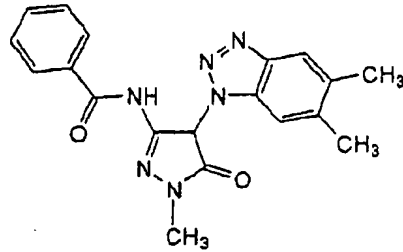
例示化合物 3 6

【0031】

40

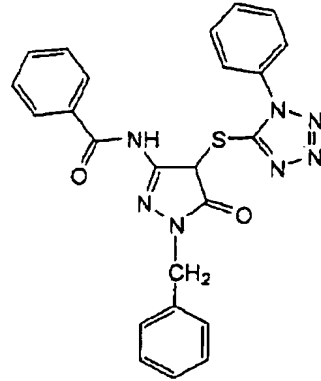
【化12】

19

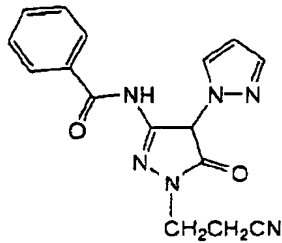


例示化合物 37

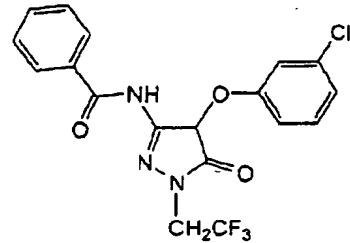
20



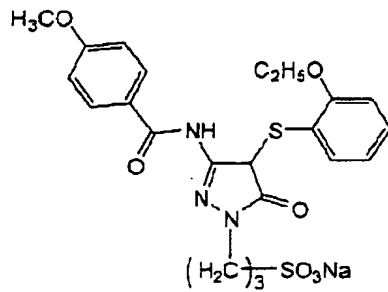
例示化合物 38



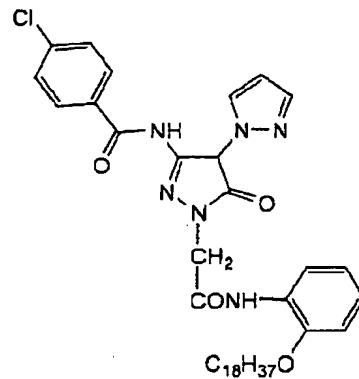
例示化合物 39



例示化合物 40



例示化合物 41



例示化合物 42

【0032】本発明における置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類は、例えば特開昭62-70363号等に記載の方法で調製することができる。

【0033】本発明の加水分解工程において使用し得る反応溶媒としては特に制限はないが、例えばメタノー

ル、エタノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド系溶媒、ジグリム、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル系溶媒、アセト

ン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン等のアルカン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、アセトニトリル、ピリジン、水等を用いることができる。また、2種類以上の溶媒を任意の混合比で併用してもよい。溶媒として好ましくはアルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ピリジン、水であり、より好ましくはアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、スルホラン、水であり、さらに好ましくはアルコール系溶媒、スルホラン、水である。

【0034】本発明の加水分解工程における反応温度は通常20～200℃であり、40～150℃の範囲がより好ましい。反応時間は通常0.5～20時間であり、3～10時間の範囲が好ましい。また反応には特に不活性な雰囲気は不要だが、アルゴンもしくは窒素等の雰囲気で行うことが好ましい。

【0035】本発明の加水分解反応はアルカリ性条件下行わる。使用できる塩基に特に限定はなく有機塩基でも無機塩基でもよい。例えばアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシドおよびアミン類（例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン）等を用いることができ、2種類以上を併用してもよい。好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、アルコキシドであり、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドであり、特に好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドである。これらは粉体として添加してもよいし、任意の濃度の溶液（例えば水溶液、アルコール溶液）として添加してもよい。

【0036】本発明の加水分解工程において使用する塩基の添加量は、置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類に対して好ましくは0.5～100倍モル、さらに好ましくは1～20倍モルである。

【0037】本発明の加水分解反応はバリウム化合物も

しくはリチウム化合物の存在下行うことが特に好ましい。反応に共存させるバリウム化合物の形態に特に制限はなく、通常、バリウム塩として添加でき、有機塩でも無機塩でもよい。バリウム塩としては、例えば酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム、酸化バリウム、過塩素酸バリウム、過酸化バリウム、硫酸バリウム、クロラニル酸バリウム等を挙げることができ、これらのバリウム塩は水和物でもよい。好ましくは酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウムもしくはこれらの水和物である。

【0038】本発明の加水分解工程におけるバリウム塩の添加量は、通常、置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類に対して、0.1～10倍モルの範囲であり、0.5～5倍モルがより好ましい。

【0039】本発明の加水分解反応に共存させるリチウム化合物の形態についてもバリウム化合物と同様に制限はなく、通常リチウム塩として添加でき、有機塩でも無機塩でもよい。リチウム塩としては、例えば炭酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、硫酸リチウム、臭化リチウム、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化リチウムホウ素、次亜塩素酸リチウム、硝酸リチウム、亜硝酸リチウム、過酸化リチウム等を挙げることができ、これらのリチウム塩は水和物でもよい。好ましくは炭酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、硫酸リチウム、臭化リチウムもしくはこれらの水和物である。

【0040】本発明の加水分解工程におけるリチウム塩の添加量は、通常、置換基を有してもよいベンゾイルアミノ基を3-位に有する4-置換-5-ピラゾロン類に対して、0.1～20倍モルの範囲であり、0.5～10倍モルがより好ましい。

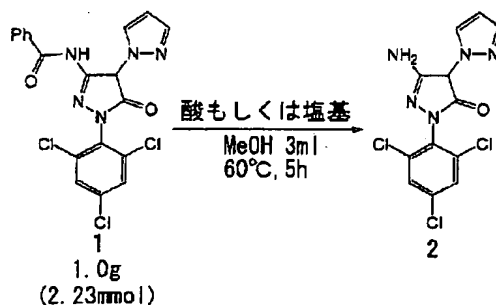
【0041】

【実施例】次に実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

【0042】＜実施例1＞例示化合物(1) 1.0g (2.23ミリモル) および表1記載の各種の塩基もしくは酸をメタノール3mlと混合し、60℃で攪拌した。5時間後、HPLCにより反応の進行の程度を確認した。

【0043】

【表1】



entry	酸もしくは塩基	添加量 (mmol)	HPLC 面積% (254nm)		備考
			2	1	
1	LiOH, H ₂ O	11.15	20.77	77.56	本発明
2	NaOH	11.15	10.30	87.90	本発明
3	KOH	11.15	5.16	92.97	本発明
4	CsOH	8.92	5.61	93.81	本発明
5	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	4.46	87.38	4.86	本発明
6	36%塩酸	14.50	2.32	95.88	比較例

【0044】表1から明らかなように、アルカリ加水分解、特にリチウム化合物、バリウム化合物を用いた場合が特に有効であることが明らかになった。

【0045】＜実施例2＞例示化合物(1) 2.0g (4.46ミリモル) および水酸化バリウム・8水和物 2.81g (8.91ミリモル) をメタノール6mlと混合し、窒素雰囲気下、65℃で6時間攪拌した。湯浴を外し、内温が40℃まで下がったところでシュウ酸・2水和物 2.24g (17.77ミリモル) を添加し、40℃で30分攪拌した。反応液を濾過し、沈殿をメタノールで十分洗浄した。濾液を減圧下濃縮した後、酢酸エチル20mlで抽出し、水で十分洗浄した。水層を除去し、有機層に硫酸ナトリウムを適量加え乾燥した後、沈殿を濾別し、減圧下濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3-アミノ-4-(1-ピラゾリル)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-ピラゾロンの結晶を得た。収量1.40g、収率91.1%。目的物の構造は¹H-NMRで確認した。

【0046】¹H-NMR (300MHz:溶媒CDCl₃ 内部標準:TMS)

δ ppm 6.40 (t, 1H)
 6.80 (s, 2H)
 7.62 (d, 1H)
 7.85 (s, 2H)
 8.10 (d, 1H)
 10.15 (s, 1H)。

【0047】＜実施例3＞3-ベンゾイルアミノ-4-プロモ-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-ピラゾロン 10.0g (21.66ミリモル)、ピラゾール 4.43g (65ミリモル) および 2,7-ジ tert-ブチル-p-クレゾール 716mg (3.25ミリモル) をスルホラン10mlと混合し、窒素雰

気下、75℃で7時間攪拌した。湯浴を外し、内温が40℃まで下がったところで水酸化バリウム・8水和物 3.66g (43.32ミリモル)、25% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液 3.8ml (23.82ミリモル) およびメタノール10mlを添加し、窒素雰囲気下、65℃で6時間攪拌した。湯浴を外し、内温が40℃まで下がったところでシュウ酸・2水和物 11.2g (88.8ミリモル) およびメタノール10mlを添加し40℃で30分攪拌した。反応液を濾過し、沈殿をメタノール30mlで洗浄した。濾液を減圧下濃縮した後、酢酸エチル20mlを加え、18%塩酸30mlで2回抽出した。氷冷下、水層に25% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら添加してpH4程度に調整した。生じた結晶を濾取し、水30mlで洗浄した。結晶をメタノールから再結晶し、3-アミノ-4-(1-ピラゾリル)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-ピラゾロンの結晶を得た。収量5.4g、収率72.2%。目的物の構造は¹H-NMRで確認した。(条件、帰属は実施例2と同じ)

＜実施例4＞本発明の実施例3の方法で合成した3-アミノ-4-(1-ピラゾリル)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-ピラゾロンを原料として、特開昭58-224352号に記載の方法で特開昭58-224352号に記載のポリマーカプラー-IIIを合成し、これを用いて、特開昭58-224352号の実施例1に記載の方法で作成した感光材料試料1(本発明)と、特開昭62-70363号の実施例2(b)に記載の方法で合成した3-アミノ-4-(1-ピラゾリル)-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-ピラゾロンを原料として、特開昭58-224352号に記載の方法で特開昭58-224352号記載のポリマーカプラー-IIIを合成し、これを用いて、特開昭58-224352号の実施例1に記載の方法で作成した感光材

料試料 2 (比較例) を用いて、特開昭 5 8 - 2 2 4 3 5
2 号の実施例 1 と同様の条件で写真性を評価した。結果
を表 2 に示す。

【0 0 4 8】

【表 2】

感光材料 試料 No.	カブリ	ガンマ	相対感度	最大発色 濃度	備考 (カブラー中間体 の製造方法に関し)
1	0. 0 2	1. 8 0	1 0 0	2. 0 2	本発明
2	0. 0 6	1. 7 8	9 9	2. 0 0	比較例

【0 0 4 9】以上の結果より、本発明の方法で合成した
原料から合成されたポリマーカブラーを用いた感光材料
は、比較例に対してカブリが低く、好ましい写真性を与
えることがわかる。

【0 0 5 0】

【発明の効果】本発明により、例えば写真感光材料用カ
ブラー中間体、カラーマーキング材料中間体として有用
な 3 - アミノ - 4 - 置換 - 5 - ピラゾロン類を効率よく
製造することが可能になった。